

MINISTERIO DE INDUSTRIA  
REGISTRO DE LA PROPIEDAD INDUSTRIAL



ESPAÑA

⑩ ES	⑪ NUMERO	⑩ A 1
	⑫	464.867
	⑬ FECHA DE PRESENTACION	
		7-12-77.

PATENTE DE INVENCION

F.C. 5.7.48

④ PRIORIDADES:	⑤ FECHA	⑥ PAIS
⑦ NUMERO		
76.37837	9 de diciembre de 1976	FRANCIA

④7 FECHA DE PUBLICIDAD	④1 CLASIFICACION INTERNACIONAL	④2 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	C08K, C09C, C09K	

④4 TITULO DE LA INVENCION

PROCEDIMIENTO PARA LA PREPARACION DE COMPOSICIONES DESTINADAS A LA IGNIFUGACION DE MATERIAS PLASTICAS.

④1 SOLICITANTE (S)

RHONE-POULENC INDUSTRIES.

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

22, avenue Montaigne, 75-PARIS (8ème), Francia.

④2 INVENTOR (ES)

Jacqueline CERNY, Ing., Robert TRONCY, Ing.

④3 TITULAR (ES)

④4 REPRESENTANTE

GOMEZ-ACEBO

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

- 5 JUL. 1978

La presente invención, en cuya realización han participado Madame Jacqueline CERNY y Monsieur Robert TRONCY, tiene por objeto composiciones de ignifugación de materias plásticas a base de fósforo rojo revestido.

5 Numerosas patentes cubren el empleo del fósforo para la ignifugación de las materias plásticas; el fósforo rojo es, en efecto, un agente de ignifugación muy bueno. Para una actividad determinada es necesario utilizar cantidades de fósforo menores que, por ejemplo, de derivados halogenados.

10 Adicionalmente, su empleo conduce a mejores propiedades mecánicas y no perturba las propiedades eléctricas de las materias plásticas a las que se le incorpora.

No obstante esta aplicación está limitada por peligros inherentes: riesgos de contaminación, dificultades para una manipulación con plena seguridad. En efecto, la presencia de trazas de agua en casi todos los polímeros provoca bajo la acción del calor necesario para la manipulación de estos polímeros, la formación de hidruro de fósforo muy tóxico y que se inflama espontáneamente en el aire.

20 Andreev y Kavtaradze han encontrado que se podía oxidar el hidruro de fósforo en presencia de óxido de cobre (Mémoires de l'Académie des Sciences d'URSS 1948 LX N° 7). No obstante, el óxido de cobre oxida también el fósforo rojo.

25 Para paliar estos inconvenientes, se ha previsto, según la patente francesa 2 074 394, incorporar en la materia termoplástica, eventualmente reforzada con fibras de vidrio, fósforo rojo impregnado con una lactama que contiene de 4 a 12 átomos de carbono, por ejemplo la caprolactama en proporción de 1 a 20 % con relación al peso del polímero.

30 Pero este procedimiento posee como inconveniente esen

cial, la hidroscofia de las lactamas ya que la presencia de agua en la mezcla provoca la formación de hidruro de fósforo muy tóxico, que se inflama espontaneamente en el aire especialmente a las temperaturas de manipulación de los polímeros.

5           En la solicitud de patente alemana 2 308 104 se han reivindicado composiciones de materias termoplásticas ignifugadas con fósforo rojo y que contienen óxidos metálicos para impedir cualquier desprendimiento de hidruro de fósforo en el transcurso del almacenamiento a temperatura ambiente. La adición de  
10           óxidos metálicos no es, sin embargo, suficiente para impedir los desprendimientos de hidruro de fósforo producidos a temperatura elevada.

          Diversos productos como las ceras, las sales metálicas de ácidos grasos se han preconizado para revestir los granos de fósforo rojo y aislarles de cualquier contacto con, en  
15           particular, el óxido de cobre, y reducir así el desprendimiento de fosfina. Pero la presencia de ciertos revestimientos puede perjudicar las propiedades mecánicas de los objetos conformados obtenidos a partir de estas composiciones.

20           Era necesario encontrar un medio simple que permitiera una utilización en ausencia total de desprendimiento de hidruro de fósforo, especialmente cuando las materias plásticas están destinadas a la obtención de objetos conformados y sin que las propiedades mecánicas de los objetos queden perjudicadas.  
25

          Se ha encontrado ahora que este objeto se alcanzaba si se utilizaban composiciones destinadas a la ignifugación de materias plásticas, caracterizadas porque contienen:

30           a) de 50 a 95 % en peso de fósforo rojo en forma de polvo,

b) de 5 a 50 % en peso de un poliéster termoplástico saturado que tenga un punto de fusión comprendido entre 50° y 90°C, y una masa molecular inferior a 10.000 y preferentemente comprendida entre 500 y 2.000.

5 Por fósforo rojo se entienden todas las variedades alotrópicas coloreadas que se venden en el comercio bajo la denominación de fósforo rojo y que pueden contener hasta 3 % de óxidos o de sales metálicas como estabilizantes.

10 Este fósforo rojo debe estar en forma de granos que tengan un diámetro medio inferior a 200  $\mu$ . El empleo de granos que no tengan mas que algunas micras de diámetro permite ignifugar artículos hilados de uso textil.

Los poliésteres convenientes según la invención son bien conocidos.

15 Se elegirán los productos sólidos a la temperatura ambiente, que tengan un punto de fusión superior a 50°C pero inferior a 100°C. Este punto de fusión estará preferentemente comprendido entre 50 y 90°C. El grado de polimerización será bajo o medio, correspondiente preferentemente a una masa molecular comprendida entre 500 y 2.000. Estos poliésteres se obtienen por policondensación de dioles alifáticos con ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos utilizados solos o en mezcla. Tales poliésteres están descritos  
20 en la obra de V.V. Korshak y S.V. Vinogradova "Poluesters" Edición Pergamon Press de 1965.  
25

Las composiciones según la invención pueden prepararse de forma simple mezclando los dos componentes en frío y calentando a continuación la mezcla a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión del poliéster. Se comprueba  
30 que el poliéster reviste de forma homogénea los granos de fós-

foro.

El empleo de diversos polímeros en mezcla con los poliésteres descritos anteriormente entra dentro del dominio de la presente invención. Se pueden citar en particular las mezclas con prepolicondensados fenol-formol del tipo NOVOLAQUE.

Los poliésteres pueden depositarse también en la superficie de los granos de fósforo. Con este objeto se pueden operar según numerosos procedimientos de encapsulado tales como los descritos en "Encyclopedia of Polymer Science and Technology" vol. 8 p. 179 y siguientes de Interscience Publishers. Estos procedimientos son esencialmente de naturaleza química o física. Entre los procedimientos mas corrientes se pueden citar: la coacervación en fase acuosa o interfacial, la precipitación en fase orgánica por adición de un no disolvente, la pulverización en seco, el empleo de lecho fluidificado, la polimerización interfacial o in situ en fase vapor o en fase húmeda, el depósito bajo vacío, el depósito electrostático así como otros numerosos procedimientos basados en los métodos de separación de fase o de reacción interfacial.

Para que la protección aportada por el poliéster sea satisfactoria, la cantidad utilizada debe estar comprendida entre 5 y 50 % en peso con relación al fósforo rojo revestido.

Se sabe, por otra parte, que la adición de óxidos ó de sales metálicas estabiliza el fósforo rojo; el fósforo rojo vendido en el comercio contiene habitualmente estos elementos. La adición de óxidos metálicos que permite disminuir los desprendimientos eventuales de hidruro de fósforo entra en el ámbito de la invención. Los óxidos metálicos que conducen a los mejores resultados son los óxidos de cobre, de zinc, de plata, de hierro, de antimonio, de vanadio, de estaño, de titanio, de

cadmio o de magnesio pero preferentemente se utiliza el óxido de cobre y/o de cadmio.

Las cantidades de óxido metálico utilizadas pueden variar según la cantidad de poliéster utilizada, según las con-  
5 diciones de utilización de las resinas sintéticas así como se-  
gún la naturaleza de estas resinas sintéticas. Habitualmente se puede utilizar hasta un 100 % en peso con relación al fósforo rojo de óxido metálico.

Numerosos polímeros sintéticos son utilizados para  
10 la obtención de objetos conformados que cada vez mas frecuente-  
mente deben ser ignifugados. Numerosas composiciones a base de polímeros termoplásticos, termoendurecibles o elastómeros pueden ser ignifugadas según la invención. Entre los polímeros termoplásticos se pueden citar:

15 - las poliolefinas como los polietilenos de alta o baja densidad, el polipropileno, los polifluoretilenos y los copolímeros etileno-propileno,

- los polivinílicos como el policloruro de vinilo o los copolímeros de policloruro de vinilo,

20 - las poliamidas: polihexametilen adipamida, policaprolactama, polihexametilen sebacamida, poliundecanamida, poliaurilactama, polihexametilen azelamida, polihexametilen dodecanodiamida.

25 - los poliésteres saturados como los politereftalatos de etilén glicol o de butilén glicol,

- los poliacetales - los poliacríficos como el polimetacrilato de metilo,

- los ésteres celulósicos - los poliuretanos o las poliamida imidas,

30 - los poliestirenos y los copolímeros acrilonitrilo-buta-

dieno-estireno.

Entre los polímeros termoendurecibles se pueden citar las resinas fenólicas, los aminoplastos, los poliésteres insaturados, los poliepóxidos y las poliimidas.

5           Diversos elastómeros pueden ser también ignifugados utilizando las composiciones según la invención. Se pueden citar por ejemplo los cauchos naturales o sintéticos, las silicomas, los elastómeros poliuretanos.

10           Todas estas materias plásticas cuando están destinadas principalmente a la obtención de objetos conformados se utilizan habitualmente con diversos adyuvantes: cargas reforzantes como las fibras de vidrio, cargas destinadas a aportar caracteres específicos a los objetos conformados o cargas inertes como el Kaolin o el talco, antioxidantes, estabilizantes diversos,  
15           s, colorantes o pigmentos. Un grado de composición ignifugantes de 0,2 a 20 % en peso con relación a la materia plástica se elige habitualmente para obtener un efecto ignífugo conveniente.

20           El empleo de granos de fósforo rojo encapsulados presenta numerosas ventajas entre las cuales se pueden citar: la facilidad de manipulación antes y durante la introducción en las composiciones de polímero, la disminución de los riesgos de contaminación en el transcurso de la preparación de los compuestos y sobre todo la ausencia de desprendimiento de hidruro de  
25           fósforo durante la utilización principalmente cuando se trabaja a temperaturas superiores a 200°C.

30           En los ejemplos siguientes, dados a título no limitativo, se ha elegido como polímero a ignifugar una poliamida 6-6 cuya retención de humedad está, con excepción de las celulósicas, entre las mas elevadas de los polímeros y conduce bajo la

acción del calor y en presencia de fósforo rojo a los desprendimientos de hidruro de fósforo mas importantes.

EJEMPLO 1

5 Se mezclan 660 g de un polvo de fósforo rojo que tiene una granulometría media de 20 a 30  $\mu$  con 400 g de un polisebacato de glicol de granulometría inferior a 500  $\mu$  y que tiene un punto de fusión de 72°C aproximadamente. Estos polvos se mezclan intimamente por agitación sobre rodillo durante 20 mn. Se vierte entonces la mezcla sobre placas revestidas de papel de aluminio en un espesor de 1 cm aproximadamente. Se coloca en la estufa a 120°C durante 3 horas bajo una presión de 30 mm de mercurio. Se obtienen placas que se rompen en fragmentos de dimensiones comprendidas entre 300  $\mu$  y 6 mm. Se comprueba que el terrón no libera polvo de fósforo rojo al fro-

10

15

Se prepara por simple mezclado en un mezclador mecánico la composición siguiente:

. 4.412,5 g de polihexametilen adipamida que tiene un peso molecular medio de 20.000 y cuyo índice de viscosidad, determinado según la norma ISO R 307, es de 145.

20

. 12,5 g de óxido de cobre.

. 575 g de la mezcla fósforo rojo-poliéster preparada anteriormente (mezcla A).

Esta composición se mezcla durante 10 mn a 16 v/mn y a continuación se introduce en una extrusora y se extruye un junco.

25

Se dispone de una extrusora monotornillo de laboratorio cuyo tornillo tiene una longitud de 900 mm, un diámetro de 45 mm. Esta extrusora está equipada con una hilera cilíndrica que tiene un diámetro de 3,5 mm. Las temperaturas del

30

cilindro son las siguientes: 255°C a la entrada de la materia, 270°C-275°C en el centro y 260°C en la hilera. El tornillo gira a 45 v/mn conduciendo a un caudal de 15 kg/h.

5 Durante toda la operación, se busca en diferentes puntos de la extrusora la presencia eventual de hidruro de fósforo por medio del tubo DRAEGER CH 31 101. Igualmente se trata de detectar el hidruro de fósforo cuando se parte el junco que acaba de ser extruido y que está aún caliente.

Todos estos ensayos son negativos.

10 EJEMPLO 2

Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1, pero se prepara por mezclado la composición siguiente:

15 . 4.375 g de un compuesto a base de poli hexameten adipamida que tiene un peso molecular medio de 20.000 cuyo índice de viscosidad es de 145 y que contiene 30 % de fibras de vidrio.

. 525 g de la mezcla A.

. 100 g de óxido de cadmio.

20 Esta composición se mezcla 10 mn a 16 v/mn y a continuación se introduce en la extrusora.

Las mismas tomas de aire por medio del tubo DRAEGER por encima de la hilera. de la tolva de alimentación y del granulador permiten comprobar la ausencia de hidruro de fósforo.

EJEMPLO 3

25 Se opera como en el ejemplo 1 pero los 575 g de la mezcla 60/40 de fósforo rojo y de poliéster son reemplazadas por 575 g de una mezcla fósforo rojo-poliéster 60/40 preparada como en el ejemplo 1 pero con un poliadipato de etilen glicol que tiene un punto de fusión de 65°C y un peso molecular medio  
30 de 2.000 (Mezcla B).

No se detecta cualquier desprendimiento de hidruro de fósforo.

EJEMPLO 4

5 Se opera como en el ejemplo 2 pero con los 525 g de la mezcla B. Los desprendimientos de hidruro de fósforo son inferiores a 0,1 ppm.

EJEMPLO 5

Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1 pero con cargas diferentes:

- 10 . 4.495 g de polihexametilen adipamida,  
.492,5 g de una mezcla fósforo rojo-polisebacato de glicol 70/30 (mezcla C),  
. 12,5 g de óxido de cobre.

15 No se detecta cualquier desprendimiento de hidruro de fósforo.

EJEMPLO 6

Se opera como se ha indicado en el ejemplo 1, con las cargas siguientes:

- 20 . 4.450 g de compuesto polihexametilen adipamida,  
. 450 g de la mezcla C,  
. 100 g de óxido de cadmio.

No se detecta cualquier desprendimiento de hidruro de fósforo.

25 Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas, son susceptibles de modificaciones de detalle en cuanto no alteren su principio fundamental.

REIVINDICACIONES

5 1ª.- Procedimiento para la preparación de composicio-  
nes destinadas a la ignifugación de materias plásticas, que no  
desprenden productos tóxicos durante la utilización de estas  
materias plásticas, caracterizadas porque comprende tratar a)  
de 50 a 95 % en peso de fósforo rojo, en forma de polvo que  
tiene una granulometría inferior a 200  $\mu$ , con b) de 5 a 50 %  
en peso de un poliéster saturado que tiene un punto de fusión  
comprendido entre 50 y 90°C y una masa molecular inferior a  
10.000 y preferentemente comprendida entre 500 y 2.000.

15 2ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque se combina íntimamente el fósforo rojo con el  
poliéster saturado, se calienta la combinación hasta provocar  
la fusión del poliéster y se transforma el producto obtenido  
en un polvo o granulado.

3ª.- Procedimiento según la reivindicación 1, carac-  
terizado porque se encapsula el fósforo rojo en el poliéster  
saturado.

20 4ª.- Procedimiento según cualquiera de las reivindi-  
caciones 1 a 3, caracterizado porque se combina además hasta  
un 100 % en peso en relación al fósforo rojo de un óxido metá-  
lico elegido del grupo que comprende óxido de cobre, de zinc,  
de plata, de hierro, de antimonio, de vanadio, de estaño, de  
titanio, de magnesio y de cadmio.

25 5ª.- Procedimiento para la preparación de composicio-  
nes destinadas a la ignifugación de materias plásticas, tal

6

